

## BULK POLYMERIZATION AND POLYMER

**Publication number:** JP59006207

**Publication date:** 1984-01-13

**Inventor:** RONARUDO II SHIYUMITSUTO; HARORUDO ETSUCHI SHIYURUTSU; DENISU EMU UIRUSON

**Applicant:** JOHNSON & SON INC S C

**Classification:**

- **international:** C08F2/02; C08F212/00; C09G1/10; C08F2/02;  
C08F212/00; C09G1/00; (IPC1-7): C08F2/02;  
C08F212/08; C08F220/10

- **european:** C08F212/00; C09G1/10

**Application number:** JP19830105972 19830615

**Priority number(s):** US19820388764 19820615

**Also published as:**

- EP0096901 (A2)
- US4529787 (A1)
- EP0096901 (A3)
- EP0096901 (B2)
- EP0096901 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59006207

Abstract of corresponding document: **US4529787**

A process to continuously bulk polymerize vinylic monomers to prepare low molecular weight, uniform, polymers employs minor amounts of initiator and, optionally solvents, at short residence times and moderate reaction temperatures to provide high yields of a product suitable for high solids applications.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59—6207

⑩ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 F 212/08  
 2/02  
 220/10

識別記号 庁内整理番号  
 7016—4 J  
 7102—4 J  
 7308—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月13日  
 発明の数 17  
 審査請求 未請求  
 (全 24 頁)

⑭ バルク重合方法とポリマー生成物

⑮ 特願 昭58—105972  
 ⑯ 出願 昭58(1983)6月15日  
 優先権主張 ⑰ 1982年6月15日 ⑲ 米国(US)  
 ⑳ 388764  
 ㉑ 発明者 ロナルド・イー・シユミット  
 アメリカ合衆国53406ウイスコ  
 ンシン・ラシン・スリー・マイ  
 ル・ロード4813  
 ㉒ 発明者 ハロルド・エツチ・シユルツ  
 アメリカ合衆国53405ウイスコ  
 ンシン・ラシン・シェリー・レ

ーン3726  
 ㉓ 発明者 デニス・エム・ウイルソン  
 アメリカ合衆国53403ウイスコ  
 ンシン・ラシン・ペイト・スト  
 リート3015  
 ㉔ 出願人 エス・シー・ジョンソン・アン  
 ド・サン・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国53403ウイスコ  
 ンシン・ラシン・ハウア・スト  
 リート1525  
 ㉕ 代理人 弁理士 岡部正夫 外5名

明細書

1. 発明の名称 バルク重合方法とポリマー生成物

2. 特許請求の範囲

1 (a) 溶融樹脂混合物を含む連続操作リニアクタ帯へ：

(i) 少くとも一種類のモノアルケニル芳香族モノマーと少くとも一種類のアクリルモノマーとを含むビニルモノマー類の混合物；

(ii) 該ビニルモノマー類の混合物に対するモル比が 0.0005 : 1 乃至 0.04 : 1 となる量の重合開始剤；

(iii) ビニルモノマー類の重量を基準に 0 乃至 25% の反応溶剤；  
 を仕込み、ここで該溶融樹脂混合物が未反応ビニルモノマー類およびビニルポリマー生成物を含み、

(b) 該反応帯を通じて：

(i) 該反応帶における該仕込みビニルモ

ノマー混合物の滞留時間を少くとも 2 分間とするに充分で、かつ

(ii) 該反応帯において反応混合物の所定レベルを維持するのに、

充分な流速を維持し、そして

(c) 加工し易い、均一な、濃厚ポリマー生成物への転化を促進させるのに充分な、高められた反応温度に溶融樹脂混合物を維持する、

連続諸工程からなることを特徴とする、狭い分子量分布および低い発色團含有率を有する、高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物を高められた収率で製造するバルク重合方法。

2 未反応モノマー類および反応の副生物類からのポリマー生成物の分離工程を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の方法。

3 重合開始剤が 100°C で 10 時間の半減期をもつことを特徴とする特許請求の範囲

## 第1項に記載の方法。

- 4 重合開始剤がペルオキシドまたはヒドロペルオキシドであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。
- 5 重合開始剤を0.005:1乃至0.015:1のモル比にて使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 6 溶剤が高沸点の(i)芳香族アルコール、(ii)アルコールまたはグリコールエーテル、エステル、混合エーテルおよび混合エステル、および(iv)グリムまたはジグリムから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 7 反応温度を180℃乃至270℃の範囲内に維持することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 8 反応温度を215℃乃至270℃の範囲内に維持することを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。
- 9 反応温度を180℃乃至215℃の範囲

およびメタクリル酸から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の方法。

- 14 仕込みが60乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、20乃至40重量%のカルボン酸含有アクリルモノマーおよび0乃至20重量%の非カルボン酸含有アクリルモノマーであることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の方法。
- 15 モノマー仕込みが31部のスチレン、37部のアルファアーメチルスチレン、および32部のアクリル酸であることを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の方法。
- 16 モノマー類の仕込みが10乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至50重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび20乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含む架橋可能な熱硬化性ポリマー

内に維持し、そして1000乃至3000の数平均分子量、2よりも小さい多分散度比および3.3以下の分布指数をもつポリマー生成物を提供するのに充分な反応溶剤および重合開始剤を使用することを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

- 10 该モノマー混合物の該反応帯における滞留時間が2分間乃至1時間であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 11 滞留時間が2乃至20分間であることを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載の方法。
- 12 反応後にアルカリ可溶性樹脂を提供するため、アクリルモノマーがアクリルカルボン酸含有モノマーおよび、任意に、非カルボン酸含有アクリルモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 13 カルボン酸含有モノマーがアクリル酸

の形成に適合することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

- 17 モノマー類仕込みが、20乃至50重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至40重量%のアクリル酸またはメタクリル酸の該アルキルエステルおよび20乃至50重量%の該ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法。
- 18 该モノマー類の仕込みが、40部のスチレン、25部のメチルメタクリレートおよび35部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法。
- 19 モノマー類の仕込みが、37部のスチレン、38部の2-エチルヘキシルアクリレートおよび25部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法。

- 20 モノマー類の仕込みが、モノアルケニル芳香族モノマーおよびアルキルアクリレートまたはC<sub>4</sub>またはより高級なメタクリレートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 21 热硬化性ポリマーが1000乃至3000の数平均分子量、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法の生成物。
- 22 ホルムアルデヒドベースの硬化剤で架橋されたことを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法の生成物。
- 23 特許請求の範囲第18項に記載の方法の生成物。
- 24 特許請求の範囲第19項に記載の方法の生成物。
- 25 器具類コーティング組成物を提供するのに充分な補助剤類を含有することを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方

法の生成物。

- 26 アルカリ可溶性ポリマーが1000乃至3000の数平均分子量、0.1乃至5ボイズの溶液粘度、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の方法の生成物。
- 27 樹脂カットの形体に中和されたことを特徴とする特許請求の範囲第26項に記載の生成物。
- 28 特許請求の範囲第27項に記載の生成物、メタル化ポリマー乳濁液、ワツクス乳濁液、および任意に床仕上げ助剤類の組み合わせからなることを特徴とする水性床仕上げ組成物。
- 29 特許請求の範囲第20項に記載の方法の生成物。
- 30 狹い分布量分布および低い発色團含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、該生成物は架橋可能な

熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、10乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至50重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび20乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、該熱硬化性ポリマーは1000乃至3000の数平均分子量、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする生成物。

- 31 ホルムアルデヒドベースの硬化剤で架橋されたことを特徴とする特許請求の範囲第30項に記載の生成物。
- 32 狹い分子量分布および低い発色團含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて該生成物は架橋可能な熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、10乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至50重量%のアクリ

ル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび20乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、また該モノマー類の仕込みは、40部のスチレン、25部のメチルメタクリレートおよび35部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする生成物。

- 33 狹い分子量分布および低い発色團含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、該生成物は架橋可能な熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、10乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至50重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび20乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、またモノマー類の仕込みは37部のスチレン、38部の2-エチルヘキシリカルアクリレートおよび

- 25部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする生成物。
- 3.4 狹い分子量分布および低い発色團含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、該生成物は架橋可能な熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、10乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至50重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび10乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、また器具類コーティング組成物を提供するのに充分な補助類を含有することを特徴とする生成物。
- 3.5 60乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、20乃至40重量%のカルボン酸含有アクリルモノマー、および0乃至20重量%の非カルボン酸含有アクリルモノマーを含む、狭い分子量分布および低い発色團含有率をもつ高固形分、低分子量およびアルキルアクリレートまたはC<sub>4</sub>またはより高級なメタクリレートを含むことを特徴とする生成物。

## 3.発明の詳細な説明

本発明は均一な分子量のコポリマー類を製造するプロセスに関するものである。とくに、狭い分子量分布をもつ、高固形分、低分子量コポリマーの製造に関するものである。

産業用の仕上げ塗料類およびコーティング類の基体となる慣用溶剤は今まで多くの問題をかかえている。溶剤類は作業場や環境を汚染し、着火しやすく、毒性で高価であり、仕上げの品質を落とし、そして透明であるべき仕上げ塗りを着色してしまう。これらの溶剤をベースとする仕上げ塗料類の代替として、ポリマー工業の趨勢は高固形分類、液状コーティング類へ向つている。このようなコーティング類は一般に少くとも約70%の固形分（非揮発分類）を有する。

高固形分コーティング類は慣用の、溶剤稀

量ビニルポリマー生成物であつて、1000乃至3000の数平均分子量、0.1乃至5ポイズの溶液粘度、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする生成物。

3.6 樹脂カットの形体に中和されたことを特徴とする特許請求の範囲第3.5項に記載の生成物。

3.7 特許請求の範囲第3.6項に記載の生成物、メタル化ポリマー乳濁液、ツクス乳濁液および任意に、床仕上げ助剤類の組み合わせからなることを特徴とする水性床仕上げ組成物。

3.8 狹い分子量分布および低い発色團含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、少くとも一種類のモノアルケニル芳香族モノマーおよび少くとも一種類のアクリルモノマーを含むビニルモノマー類の混合物を含み、またモノマー類の仕込みはモノアルケニル芳香族モノマー

およびアルキルアクリレートまたはC<sub>4</sub>またはより高級なメタクリレートを含むことを特徴とする生成物。

新コーティング類に大きな利益を与える。これらは空気を汚染しないし、使用時の噴霧の放出を低減または除去し、材料、消費エネルギーおよび労力に関する製造時のエネルギー所要量を低減し、また溶剤ベースのものとはちがつて重大な火災および毒性の諸問題をもたない。高固形分コーティング類は、無溶剤、水媒体(waterborne)、粉末および非水性分散系のような他の高固形分液体類にも甚大な諸利益を提供し、またバランスのよくされた諸性質を与える。

高固形分コーティング類の製造および利用についてのもつとも困難な問題はおそらく粘度の選択と制御である。粘度を約0.1乃至5ポイズの好ましい範囲内に制御するには、低分子量樹脂類またはオリゴマー類を単独または反応性溶剤と組み合わせて使用するのが好ましいことは分かつている。分子量の高い樹脂類は通常粘度が高過ぎて高固形分類の用途には採用できない。

従来法で製造された低分子量樹脂類 ( $M_n$  は 500 乃至 6000、とくに 1000 乃至 3000) には数種の重大欠陥がある。

低粘度で総合的用途性能のよい樹脂類を入手するには、きわめて狭い分子量分布の樹脂類をつくることが必要であることはタカハシ、高固形分コーティング類における最近の進歩 (Recent Advance In High Solids Coatings)、Polym. Plast. Technol. Eng. 15 (1) 第 1 及び 10 頁 (1980)、によつてすでに見出されている。高分子量ポリマー部分の存在が高固形分、低分子量樹脂の粘度諸特性を支配することはすでに想定されている。高分子量部分の相対的存在または欠如は多分散度比および分布指数によつて指示される。

この多分散度比 ( $M_w/M_n$ 、 $W/N$  または重均分子量の数平均分子量に対する比) は本分野の科学者にとってきわめて重要である。同じ平均分子量をもつが、異なる分子多分散度をもつ生成物類は異なる溶液粘度を所有す

分布諸比を市場の要求に従つて選択的に増大または減少するのに充分な柔軟性を有することが要求される。

また、非常に低い分子量部分 (ダイマー類、トリマー類、など) を過度に含有する生成物類はこの生成物の諸性質を反映しないゆがんだ数平均分子量 ( $M_n$ ) を示し、またこの生成物に標準以下の諸性質をもち込むことになる。ダイマー類、トリマー類、およびその他のオリゴマー類のような非常に低い分子量の部分は、とくに三元ポリマーまたは四元ポリマーが製造される場合、望まれる生成物に比べて、ひどく不均一 (non-uniform) または不均等 (heterogeneous) である。

高固形分コーティングの用途としては、たとえば、カン類、コイル類、繊維類、ビニル類、紙類、自動車類、家庭用および事務用備品、マグネットワイヤ、器具類、金属部品類、木材パネル類および床材類にたいするコーティング類および仕上げ塗料類がある。このよ

る。多分散度の高い生成物は常に高い溶液粘度をもつ。これは高分子量部分は、低分子量部分よりも粘度にたいしてより大きく貢献するためである。

沈降平均分子量  $M_z$  として知られる別の分子量尺度がある。これらの相対的関係は  $M_n < M_w < M_z$  となる。もしただ一つの分子種であれば  $M_n = M_w = M_z$  となる。ただし、この理論的表現はフリーラジカルプロセスで作られたポリマー類にはあてはまらない。

$M_z$  はむしろ分子量範囲の高分子量部分における分子数の特殊な尺度である。分布指数または ( $M_z/M_n$  または  $Z/N$ ) の比は与えられた樹脂にたいする分子量分布範囲の重要な尺度であり、高分子量部分の存在または欠如の指示を与える。高い分布指数をもつ生成物類は高い溶液諸粘度および望みの少い実用諸性質を示す筈である。現代工業の基準では、高固形分系に適合する樹脂の製造プロセスは所望の生成物の分子量および多分散度および

うをコーティング類にたいする他の代表的な用途は、ペイント類、インク類、接着剤類、粘着付与剤類および分散剤類としてである。このような諸用途では、コポリマーがハードモノマー類 (hard monomers)、ソフトモノマー類 (soft monomers)、酸モノマー類および/または他の架橋官能諸性をもつモノマー類から作られることを要求する。

アクリル類が与える貴重な諸利点を見込んで、500 乃至 6,000 の  $M_n$  範囲の高固形分、低分子量アクリル (コ) ポリマーを製造する企みが行われた。比較的低いコスト、透明な色、良好な屋外耐候性、多彩な化学諸抵抗および良好な熱安定性はまさにアクリル類であればこそその諸利益である。充分実用的な低い粘度で狭い分子量分布と良好な色とをもつ広範な高固形分、低分子量アクリルポリマー生成物類の高収率製造に全面的に成功したプロセスはこれまでにない。

600 乃至 5,000 の  $M_n$  をもつ或る特殊な

比較的狭い分子量分布のアクリルオリゴマー類にたいするアニオンプロセスが米国特許第4, 064, 161号に提案されている。多分散度は1.1乃至3といわれる。このアニオンプロセスには明らかなる不利がある。特に、重合開始剤断片類の甚大な残存レベル、ステレンモノマー類とアクリルモノマー類との共重合の不能（米国特許第4, 137, 389号に記されているようだ）、およびアクリルまたはメタクリル酸のオキシアルキルエステル類の共重合の不能である。架橋用にヒドロキシ官能基含有オリゴマー類を収得するためには、さらに加水分解またはトランスエステル化工程を要する。このアニオンプロセスはまた明らかにアクリル酸エステルモノマーとメタクリル酸エステルモノマーとの共重合が不能である。

低分子量アクリルコポリマーを製造する従来のフリーラジカル開始諸プロセスは多くの欠点や不備を示している。米国特許第

1乃至10時間という長い反応時間が使用される。このプロセスで使用される高レベルの溶剤のために必要とされる過大なストリッピング操作および長いフィード時間は労力および資本投資、過度の消費時間およびエネルギー非効率の点でこのプロセスを不充分なものとする傾向がある。引火性、毒性およびポリマー汚染性溶剤の過大量の使用が主要問題である。

米国特許第2, 496, 653号および第3, 859, 268号に開示されたように以前には、ステレンモノマーがホモ重合されて、溶剤類、接触重合開始剤類および分子量調節剤なしに連続塊状重合（mass polymerization）プロセスで平均分子量（ $M_w$ ）が20,000乃至100,000の高分子量ポリマー類を作成していた。約200℃より高い温度では、熱開始ステレン重合は、広範な分子量を生起し、また高い多分散度（ $M_w/M_n$ ）をもつ望ましくない分子量部分（ダイマー類、トリマ

3, 028, 367号はこの目的に有機チオール化合物類の使用を提案している。これらのチオールで生成された生成物類は一般に不快な臭、変化する色安定性および貧弱な紫外耐候性をもつ。さらに生成ポリマーの主力組成物に甚大な影響を与える高レベルチオール化合物類の使用が必要とされる。米国特許第3, 080, 348号は、ステレンーアクリレート系の分子量は反応温度の上昇によつて低減できることを教えている。しかしながら、この特許は米国特許第4, 075, 242号に述べられているように、500乃至6,000の分子量範囲のポリマー類を製造する成果を含んでいないといわれる。

米国特許第4, 276, 432号は（気相浸透圧で述べられるようだ）750乃至5,000の $M_w$ をもつアクリルおよび/またはステレンコポリマー類の製造法について述べている。モノマー類の重量を基準に40乃至70%の添加レベルにおける反応溶剤が必要とされる。

類、など）を生成するものと認められている。アクリルモノマーのバツチは、連鎖移動剤または溶剤の存在または不存下、230℃乃至280℃の温度で密封ガラス管内で熱重合が可能で、数平均分子量が約5,000より少ないアクリレートポリマーを与えることが米国特許第4, 117, 235号に開示されている。16～18時間という非常に長い反応時間が提示されている。このプロセスはバルク（bulk）モノマー仕込みおよびひきつづきこの反応温度における長時間の加熱（cook）によるバツチプロセスで行われる。

米国特許第3, 979, 352号は600乃至4,000といわれる $M_n$ をもつステレンーアクリルコポリマー類を開示している。このコポリマー類を製造するプロセスは加熱チューブの中で行われる。多分散度または分布指数は示されていない。

高い固形分含有率、狭い分子量分布および低溶液粘度のステレンーアクリルコポリマー

のような透明な、ビニルコポリマー類を提供するため、安全でエネルギー効率がよく、しかも長期間の超高温操作に必要とされる過度の改修なしに現存装置を使用でき、広範なハード、ソフト、アルカリ可溶または熱硬化性コポリマー類を選択的に製造できる迅速、効率的、高収量プロセスをこの分野では久しく求めていた。

連続バルク重合プロセス (bulk polymerization process) が生成物のコスト、品質および安定性の点でアクリルコポリマーの提供にはきわめて有利である筈といふことが提示されていた。米国特許第4,328,327号に報告されたように、溶剤および重合開始剤の大體を使用する溶剤型のバッチプロセスは、溶剤を含めてあまりにも多くの不純物がポリマー中に残存して生成ポリマーの品質が低下し、また効率も低下するので良くないことが分かつている。ここで提案された連続プロセスは、しかしながら、10時間以下の反応滞

族モノマーと少くとも一種類のアクリルモノマーとを含むビニルモノマー類の混合物；

(ii) ビニルモノマー類の該混合物に対するモル比が0.0005:1乃至0.04:1となる量の重合開始剤；

(iii) ビニルモノマー類の重量を基準に0乃至25%の反応溶剤；

の仕込み、ここで該溶融樹脂混合物が未反応ビニルモノマー類およびビニルポリマー生成物を含み、

(b) 該反応帯を通じて：

(i) 該反応帯における該仕込みビニルモノマー混合物の滞留時間を少くとも2分間とするに充分で、かつ、

(ii) 該反応帯において反応混合物の所定レベルを維持するのに、

充分な流速の維持、および

(c) 加工し易い、均一な、濃厚ポリマー生成物への転化を促進させるのに充分な、高められた反応温度における溶融樹脂混合物の維持、

留時間を使用する。純度が重要なとき、重合開始剤を使用しないようにすすめられる点も特筆される。反応温度は約160℃よりも低いといわれている。

したがつて、この分野では高固形分の用途に適合する高純度、低分子量ビニルポリマー類を高収率で選択的に提供できる連続バルク重合プロセスが求められている。「ビニルポリマー類」という用語はビニルモノマー類の重合によつて作られた付加ポリマーを示す。探し当てられたビニルポリマー類は狭い分子量分布、低い溶液粘度、低いダイマー類およびトリマー類含量、低い揮発分含有率、および良好な着色を示さなければならない。このプロセスはエネルギー効率がよくまた従来装置での使用に適していなければならぬ。

これらのおよび他の諸利益は、

(a) 溶融樹脂混合物を含む連続攪拌リアクタ帯への：

(i) 少くとも一種類のモノアルケニル芳香

の連続諸工程を含み、狭い分子量分布および低い発色閉含有率を有する高固形分類、低分子量ビニルポリマー生成物を高められた収率で製造することを特徴とするバルク重合プロセスにおいて達成される。

本発明のプロセスにおける流速は、通常は反応帯中のモノマー混合物の滞留時間が約2乃至30分間となるように調整される。反応温度は、選ばれたモノマー類の種類、使用された重合開始剤および溶剤の諸レベル、選ばれた流速および望まれるポリマー生成物の諸性質に基づいて約180℃乃至270℃とすることができる。反応は生成ポリマーの純度、分子量分布、分子量および収率の規定を達成するよう働く重合開始剤（触媒）をともなつて、主として熱的に開始されるものと想定される。溶剤は、使用されるときには、生成物の粘度の低減および必要反応温度の低下を助け、また生成物の分子量の低減（おそらく連鎖移動剤として）および生成物の転化率お

より均一性の改良を促進する。

90 - 99 %程度の非揮発分 (n.v.) を含有する高固形分含有ビニルポリマー類が、本発明のプロセスによつて理論収率 (モノマーからポリマーへの) の少くとも約75 %の転化率で生成できる。本発明のプロセスによつて生成されたビニルポリマー類は一般に約1.5と2との間の多分散度、約3.3より小さい分布指数および約1,000と3,000との間の $M_n$ を示す。とくに断らない限り、分子量はゲル透過クロマトグラフを使用して測定されたものである。

本発明のプロセスによつて生成されたビニルポリマー類のガラス転移温度は本質的には分子量に依存する。このポリマー生成物は、望みの最終用途に応じて選択的に固体または液体として生成できる。このプロセスは従来の連続攪拌リアクタ装置を使用できる。

一般に、好ましくはステレンおよびアクリルモノマーを含む二またはそれ以上のビニル

このビニルポリマー生成物の生成に使用されるビニルモノマー類の混合物は好ましくは少くとも一種類のモノアルケニル芳香族モノマーおよび少くとも一種類のアクリルモノマーを含有する。

使用されるモノアルケニル芳香族モノマーには、たとえば、アルファ-メチルステレン、ステレン、ビニルトルエン、ターシヤリイブチルステレン、オルト-クロロステレンおよびそれらの混合物類がある。

ここで使用される「アクリルモノマー」という用語は、アクリルまたはメタクリル酸、アクリルまたはメタクリル酸およびその誘導体のエステル類およびそれらの混合物を含む。適切なアクリルモノマー類の例として、下記のメタクリレートエステル類：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート

モノマー類の混合物が、このモノマー混合物と同じビニルモノマー類の比率をもつ溶融樹脂を含有する反応帯の中へ、低レベルの重合開始剤および任意に低レベルの溶剤とともに連続的に仕込まれる。この溶融樹脂（およびもし存在するならば、反応溶剤）ははじめ設定された反応温度に維持されて、望みの分子量および分布のポリマーを生成する。この反応生成物はモノマーが仕込まれるのと同じ速度で反応帯からポンプ排出されて系内の溶融樹脂の一定レベルを維持する。

ポリマー生成物の未反応モノマーおよび/または溶剤含有率を低減するため、この溶融樹脂に分離手段を講じて未反応モノマーおよび/または溶剤および若干の揮発性副生物類の含有分を除去または低減できる。このような未反応モノマーおよび/または溶剤は回収されて系内に再使用できる。その他の諸目的および諸利益は本発明の詳細な説明につれて明らかとなろう。

ート、n-ヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、n-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-n-ブトキシエチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルブチルメタクリレート、シンナミルメタクリレート、クロチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ヘキサフルオロイソブロピルメタクリレート、メタリルメタクリレート、3-メト

キシブチルメタクリレート、2-メトキシブチルメタクリレート、2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロパーギルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートおよびテトラヒドロピラニルメタクリレートがある。

その他の適切なアクリルモノマー類としては、メタクリル酸およびその塩類、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミドおよびメタクロレンのようなメタクリル酸誘導体がある。

使用される代表的なアクリレートエステル類としては、メチルアクリレート、エチルア

クリレート、n-ブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレートおよびn-デシルアクリレートがある。

アクリルモノマーとして使用されるアクリル酸誘導体類には、アクリル酸およびその塩類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メチル-アルファークロロアクリレート、メチル2-シアノアクリレート、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドおよびアクロレインがある。

このアクリルモノマーはまた、ヒドロキシカルボキシル、アミノ、イソシアネート、グリシジル、エポキシ、アリルなどのような架橋可能官能基を含有するアクリレート類またはメタクリレート類をも含むことができる。官能性ポリマー類は通常、官能性モノマーを使用する重合によつて、または所望される官能性を導入するための本発明のポリマーの後反応(post-reaction)によつて製造される。

適切な縮合性架橋可能官能基を含有するメ

タクリル酸またはアクリル酸のエステル類がモノマーとして使用できる。このようなエステル類にはn-ブチルアミノエチルメタクリレート、イソブロピリデングリセリルメタクリレートおよびオキサゾリジニルエチルメタクリレートがある。

代表的な好ましい架橋可能アクリレート類およびメタクリレート類は、ヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシアルキルメタクリレート類およびグリシジルアクリレート類またはメタクリレート類のヒドロキシエステル類である。

好ましいヒドロキシ官能性モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシ-ブロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-ブチルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシブロピルメタクリレート、6-ヒドロヘキシルメタクリレート、5,6-ジヒ

ドロキシヘキシルメタクリレートなどがある。

ヒドロキシルまたは他の官能性は、エステル化またはエステル交換(transesterification)を使用する非官能性ポリマーの後反応によつてもまた本発明のポリマー類の中へ導入できる。

本発明はまた三元モノマーおよび四元モノマーのような、またはそれ以上のアクリルモノマー類の混合物からのコポリマー類の製造にも適用される。少くとも一種類のアクリルモノマーと少くとも一種類の非アクリルエチレン系モノマーとの混合物類が本発明にしたがつてモノアルケニル芳香族モノマー類と重合できることもまた企図されている。

適切なエチレン状モノマー類には、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ナトリウムクロトネート、メチルクロトネート、クロトン酸およびマレイン酸無水物がある。

好ましいモノマー仕込み原料には、ステレンおよびアクリル酸のような共モノマー仕込

み原料、ステレン、アルファアメチルステレンおよびアクリル酸のような三元モノマー類、ステレン、ブチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸のような四元モノマー類がある。はじめ適当なモノマーとモノマー濃度とを選択することによつて、生成ポリマーのガラス転位温度  $T_g$  は、要求に応じてハードなまたはソフトなポリマーを提供するより改変できる。融点の高い「ハードな」ポリマー類を作る傾向のあるモノマー類は、たとえば、ステレン状モノマー、および  $C_1 - C_3$  アルキルメタクリレート類である。ソフトなポリマー類を作る傾向のあるモノマー類には、 $n$ -ブチルアクリレート、 $2$ -エチルヘキシルアクリレートおよび $n$ -オクチルアクリレートのようなアクリレート類および  $C_4$  およびより高級なメタクリレート類がある。

本発明のプロセスによつて製造される好ましいポリマー類には、モノアルケニル芳香族

可溶樹脂類である。このようなポリマー類は米国特許第4,013,607号に開示されており、その記述は参考としてここに取り上げられる。代表的なアルカリ可溶コポリマー類はビニルトルエン/アクリル酸、ステレン/アクリル酸およびステレン/メタクリル酸であり；三元ポリマー類はステレン/ $n$ -ブチルアクリレート/アクリル酸、ステレン/ $n$ -ブチルメタクリレート/アクリル酸およびステレン/メチルメタクリレート/アクリル酸を含み；四元ポリマー類はステレン/ $n$ -ブチルアクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸およびステレン/アルファアメチルステレン/ $n$ -ブチルアクリレート/アクリル酸を含む。

アルカリ可溶ポリマー類の製造用に好ましいモノマー仕込み原料として、約10～90重量%、好ましくは60～80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー類、50～10重量%、好ましくは約40～20重量%のカル

モノマー対アクリルモノマーの重置比が約1：5から5：1までのハードなポリマー類およびソフトなポリマー類がある。広汎な用途をもつとくに好ましいソフトポリマー類はモノアルケニル芳香族モノマーと  $C_4 - C_8$  アルキルアクリレート類およびメタクリレート類のようなアクリルエステルモノマーとから作られるものである。芳香族モノマーのアルキルアクリレート類および  $C_4$  およびより高級なアルキルメタクリレート類にたいする重置比は、このようなポリマー類にたいして好ましくは2：1乃至1：2である。

本発明のプロセスによつて製造されるとくに好ましいポリマー類は、700乃至5000  $M_n$  および140乃至300の酸価をもち、少くとも一種類のモノアルケニル芳香族（ステレン状）モノマーと、アクリルおよび／またはメタクリル酸のような少くとも一種類のアクリルカルボキシモノマーと、任意に非カルボキシルアクリルモノマーとを含むアルカリ

ボキシルアクリルモノマーおよび約0～80重量%、好ましくは約0～20重量%の非カルボキシルアクリルモノマーが使用される。

本発明の好ましい架橋可能ポリマー類は熱硬化性であり；すなわち架橋剤とともに熱反応によつて架橋される官能性基を有するものである。このポリマー類は本発明のポリマー類を架橋させるのに充分な官能性を含有するモノマー類を含有することができる。本発明によつて製造できる上記ポリマー類の例は米国特許第4,178,320号、第4,276,212号、第4,276,432号および第4,293,661号に開示されている。

好ましい架橋可能ポリマー類は、約10乃至80重量%のステレン状モノマー、約10乃至50重量%のアクリルまたはメタクリル酸のアルキルエステルおよび約20乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートを含有する。そのステレン状モノマーは好ましくはステレン

及び／又はアルファ-メチルスチレンである。アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルは 1 から 8 個までの炭素原子を有するアルキル基を有しており、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソアミル、2-エチルヘキシルおよびオクチルアクリレート類およびメタクリレート類である。

ヒドロキシアルキルアクリレート類およびメタクリレート類はヒドロキシル基の付着されるべき炭素原子 2 乃至 6 個を有するアルキレン基を含有する。これらモノマー類の例はヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレートおよびヒドロキシヘキシルアクリレートまたはメタクリレートである。その他の共重合可能モノマー類もまた利用できる。

好ましい熱硬化性ポリマー類にはスチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／ヒドロ

えるように、予じめ選択される。したがつて適正ポリマーおよび架橋剤を事前に選択することによって液体生成物を得ることができる。こうして、これらは溶剤類なしにそのままコーティング用途に使用できる。

このポリマー生成物の架橋に利用できる硬化剤の例としては、ポリエポキシド類、ポリイソシアネート類および尿素-アルデヒド、ベンゾグアナミンアルデヒド、またはメラミン-アルデヒド縮合生成物類などがある。とくに望まれるものは、ポリメトキシメチルメラミン類、好ましくはヘキサメトキシメチルメラミンのようなメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物類である。メラミン-ホルムアルデヒドまたは尿素-ホルムアルデヒド硬化剤類が利用される場合、トルエンスルホン酸のような酸触媒を利用して硬化速度を上げるのが好ましい。一般的に、これらの架橋硬化剤類はメラミンまたは尿素と、ホルムアルデヒドおよび 4 個までの炭素原子を含有する多

キシエチルメタクリレート、スチレン／メチルメタクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレートおよびスチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレートのような三元ポリマー類がある。スチレン状モノマー類は好ましくは約 20 ~ 50 重量% の量にて使用され、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類は好ましくは約 10 乃至 40 重量% の量にて使用され、またヒドロキシルモノマー類は好ましくは約 20 乃至 50 重量% の量にて使用される。

本発明のプロセスで製造された熱硬化性ポリマー類は室温で固体または液体とされることができ。本発明の目的にたいして、ポリマーは 25 ℃ で測定されたガードナー・ホールド粘度 ( Gardner-Holdt Viscosity ) が約 2 ~ 6 より小であれば液体と考えてよい。

架橋剤の種類および量は、この熱硬化性ポリマーのガラス転位温度 (  $T_g$  ) を考慮し、望みに応じて固体または液体用途組成物を与

れるアルコール類との反応生成物である。これらの液体架橋剤類は、箔法 ( foil method ) による 45 ℃ で 45 分間の測定では実質上 100 パーセントの非揮発分を有する。本発明の目的にたいしては、コーティングの最終固形分を低下させる恐れのある外部からの稀釈剤類を導入しないことが重要と認識されねばならない。

とくに好まれる架橋剤類は "サイメル ( Cymel ) " という商品名でアメリカンシアナミド社 ( American Cyanamid ) から販売されているものである。とくにアルキル化メラミン-アルムアルデヒド樹脂類であるサイメル 301、サイメル 303 およびサイメル 1156 は本発明の組成物類に有用である。

本発明にしたがうプロセスの遂行に適切な重合開始剤類は 1 次反応でラジカルに熱分解する化合物類であるが、これは重要な因子ではない。適切な重合開始剤類は好ましくはラジカル分解プロセスにおいて 90 ℃ で約 1 時

間、より好ましくは100℃で10時間の半減期(ポットライフ)をもつ。100℃よりも著しく低い温度で約10時間の半減期をもつその他のものも使用できる。適切な重合開始剤類は、たとえば、1-レーアミルアゾー1-シアノシクロヘキサン、アゾービス-イソブチロニトリルおよび1-レーブチルアゾー-シアノシクロヘキサンのような脂肪族アゾ化合物類およびレーブチルペルオクトエート、レーブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、ジ-レーブチルペルオキシド、レーブチルヒドロペルオキシドおよびクメンヒドロペルオキシドなどのようなペルオキシド類およびヒドロペルオキシド類である。

この重合開始剤は好ましくはモノマー類と同時に添加される。この目的のため、それはモノマーの供給材料に混合されるか、または別の供給材料としてこのプロセスへ添加される。重合開始剤レベルは本発明のプロセスにとって重要な考慮事項である。

れた温度では故障、漏れおよび過熱を起する傾向が高い。

そこで、重合開始剤対モノマー仕込みのモル比が少くとも0.0005:1のとき、低分子量および低分子量分布を維持または改良しながら、純度、着色、転化率および加工容易諸条件を改良するため反応温度を低減できることが見出された。また、リサイクルせずに回収されたポリマー生成物の収率は理論の少くとも75%程度とすることができる。理論の約75%よりも低い収率で製造される場合には、収率向上のための生成物のリサイクル中にいろいろな問題が起つてくる。たとえば、実質的に低い収率ではとくに、未反応モノマー類の比が大幅に変動する可能性がある。リサイクル時に、製造されたポリマーは望みのモノマー類の割合とは全く異なるものとなりうる。生成物の固形分含有率もまた低下し、品質も讓歩を迫られよう。またリサイクルされる生成物の追加容積には追加の監視および

ステレン/アクリルモノマー類の熱開始重合は重合開始剤の使用なしでも行われている。しかしながら、1000と1500との間にMnをもつ低分子量生成物類を得るには、たとえば、この反応を少くとも275℃、および通常は300℃近くの温度で行う必要がある。このような温度ではいろいろな問題が起る。このような高温では過大量のダイマー類やトリマー類が生成される。このポリマー・モノマー系では天井温度(重合速度が解重合または開裂(unzipping)速度に等しくなる温度)が高い。天井温度近くでは、重合と解重合との競合が重合速度および生成ポリマーの分子量を低下させる。

この現像で、不純物や発色団(約275℃より上の温度で生成される着色体)の過剰量の存在が幾分説明される。さらに、高い反応温度では、従来の重合装置のバルブ類、シール類および取付け器機類(fittings)に過大の要求がかかつてくる。このように高めら

貯蔵装置が必要となる。

未反応モノマー類の変動する比の存在を考慮してリサイクル中の供給物を調整することによって低下された転化率の効果をゆるめることはできる。

選択されたモノマー類の種類に依存して、生成物は供給物含有量の調整による利益を、高い転化率の場合にも、受けるであろう。

過剰の重合開始剤の使用は高価であり、また生成ポリマーの諸性質および反応諸条件のどちらについてもその使用を正当化するようには充分には改良しない。したがつて、一般に、約0.04:1より大きくなり重合開始剤対全モノマー仕込みのモル比が採用される必要がある。所望ならば、或る情況下では通常約0.06:1以下の若干高目の比が採用できて、分子量を低減し、また収得生成物の分布を改良する他の手段を提供する。しかしながら、最良の転化率および分子量分布は通常0.0005:1乃至0.04:1のモル比で達

成される。本反応は、協同して反応温度を低下させまた転化率および分布諸特性を改良させるために利用された少量の重合開始剤をともなり、主として熱的に開始されるものであると思われる。それゆえ、この目的に充分な量の重合開始剤が使用される。工業生産用には約0.005:1乃至0.015:1の重合開始剤対モノマー類の比が使用されるのがよく好まれる。

所望ならば、モノマー類の重量を基準に約0.1乃至2.5パーセント、好ましくは0.1乃至1.5パーセントの反応溶剤が使用される。この溶剤は、使用される場合には、ビニルモノマー類のフィードと同時に添加されるか、または別フィードとしてこの反応へ添加される。個別の溶剤およびその添加レベルの選択は、特に、選択されたモノマー、生成されたポリマーについて望まれる諸用途を基準にして、反応パラメータの制御を助けるよう行われる。一般に、分離および回収の諸要求を低減

従来の重合および反応溶剤類の大抵のものが、本発明の低分子量ポリマー類の製造プロセスに利用できる。高沸点溶剤類は高温における低い圧力のゆえに好まれる。一般に、100°Cとくに150°Cより上の沸点をもつ溶剤類がより好まれる。このような高沸点溶剤の例として、ベンジルアルコール、トルエンアルコール類などのような芳香族アルコール；シエチレンクリコール、セロソルブ(Cellosolve)（ユニオンカーバイド社の登録商標）、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、カルビトールズ(Carbitalz)（ユニオンカーバイド社の登録商標）、クリム類(glymes)およびジクリム類(diglymes)などのようなアルコールおよびクリコールエーテル類、エステル類および混合エーテル類およびエステル類がある。

またエチレン、プロピレンおよびブチレンクリコール類およびそれらの多種のポリエーテル類似物を含む若干のクリコール類もまた

し、また汚染物質の形成を最小限におさえるために、できるだけ少量の溶剤の使用が好まれる。溶剤類の連鎖移動効果は過剰のダイマー類、トリマー類の生成および副生発色團の生成に寄与すると想定される。

一般に、溶剤の使用は低い反応温度の採用を許し、流速をより低減させ、溶融ポリマー生成物の溶液粘度を低下し、ヒートシンクとして働いて無制御反応を阻止し、ポリマー生成物の可塑化を助け、また収得生成物の酸価および分子量を低下する。

反応溶剤として利用できる。ヘキサンノールおよびデカノールのような脂肪族アルコール類もまた使用できる。さらに、多種の炭化水素留分が、もつとも好まれているソルベツン150(Solvesso 150)また社ソルベツン100〔ハンブルオイルアンドファイニング社(Humble Oil and Refining Company.)の登録商標〕とともに利用できる。芳香族溶剤類、たとえば、トルエン、キシレン、クメンおよびエチルベンゼンもまた採用できる。

好まれる溶剤類は(ポリ)アルキレンクリコールジアルキルエーテル類として知られているクリム類およびジクリム類、とくにエチレンクリコールジメチルエーテルおよびジエチレンクリコールジメチルエーテルである。

反応帯中の溶融樹脂混合物は加工し易い均一な濃厚ポリマー生成物を促進された転化率で提供するのに充分な高められた反応温度に維持される。一般に、これらおよび他の諸目的用に、この反応温度は好ましくは約180°C

乃至270℃に維持される。約180℃より低い温度では、過剰の溶剤添加が行われなけれど、このポリマー生成物は通常高固形分の諸用途に受け入れられているものよりは高い分子量および広い分子量分布を示すことになる傾向がある。反応硬化率は低減され、高分子量部分もまた増加される。この生成物は効率的な加工にたいして余りにも粘稠となり勝ちであり、また高固形分生成物は容易には得られない。

約180℃から約215℃までの反応温度では、本発明の溶剤の使用が有用である場合が多く、硬化率を増進し、生成物の均一性を高め、発色樹を少くおさえ、また粘度を低下させる。所望ならば、使用する重合開始剤を本発明にしたがつて增量できて、反応諸パラメータを改良し、また生成物の諸性質を向上させる。

約270℃より高い反応温度では、生成物の品質は讓歩を迫られることが多い。たとえ

留時間は、この反応系を通る構成物類の流速によって制御される。滞留時間は流速に反比例する。一定温度ではポリマー生成物の分子量は滞留時間の増加につれて減少することが分かっている。

これらの諸要因を勘案すると、良好な反応完結の達成には少くとも約2分間の反応滞留時間の利用が好ましい。2分間より短い滞留時間の採用は、広い分布をもつ生成物の低収率をもたらすことが分つている。また、定常状態反応諸条件は達成困難である。低い反応温度ではこの反応帯における滞留時間を1時間程度に長くとることはできるが、通常は変色反応や他の諸副反応を考えて短い滞留時間を探用することになる。大抵の場合、約2乃至3.5分間、好ましくは2乃至20分間の滞留時間が好まれる。一般に、長い滞留時間は生成物の収率を増加するが、通常反応の約30分後には生成物の増加速度はきわめて小さくなる。また約30分後には望まない発色

は、高い反応温度においてポリマー生成物類は変色されて望ましくない黄色化を示す傾向がある。おそらく酸化生成物類のような望ましくない副生物類の形成が原因であろう。さらに、收得ポリマー生成物類は解重合、逆反応およびダイマー類、トリマー類およびその他の低分子量オリゴマー汚染物類を生ずる他の副反応のような過度の天井温度効果を受ける。このような副生物類は生成ポリマーを汚染して規格外着色(off-color)を助け、またはそれらから作られたコーティングによる標準以下の仕上げ塗りの原因となる可能性がある。またこのかうに高められた温度では、反応装置は早目に痛み勝ちであり、バルブ類、取付け機器類およびシール類からの反応混合物の漏れの原因となる。

一般に、最良の結果が得られる約215℃乃至270℃の反応温度の採用がより多く好まれる。

一般に、反応帯における反応時間または滞

留時間は、この反応系を通る構成物類の流速によつて制御される。滞留時間は流速に反比例する。一定温度ではポリマー生成物の分子量は滞留時間の増加につれて減少することが分かっている。

個別の流速の選択は、反応温度、構成成分、生成物の望みの分子量、望みの多分散度および使用される個別の装置に依存する。

存残存モノマーで望みの物およびMwの一定樹脂を生成するための最良の結果をめざして、この反応温度と滞留時間とはここに述べられた原理にしたがつて相関的にやりくりされる。

密封系内の反応圧力は、未反応モノマーおよび供給物（水のような）または反応混合物副反応生成物類のどちらかに存在する他の揮発分類の残存蒸気圧の関数である。定常状態においてこのプロセスは正の圧力下で遂行されるが、この反応圧力は収率にはあまり影響しないようである。反応圧力の上限は装置の能力の関数であり、また下限はフィーバ速度およびモノマー組成の関数である。高い温度では、高いガス圧のため、特殊な装置や安全

を取り扱い法が必要となつてくる。

本発明のプロセスによつて製造された高固形分の諸用途に適合するポリマー類は、約500乃至約6000、好ましくは約750乃至5000またもつとも好ましくは約1000乃至3000のη<sub>g</sub>をもつ。このような樹脂類がそのTgおよび最終用途に応じて、塗布用溶剤とともにまたはそれなしに使用される場合、約0.1乃至約5ポイズ、好ましくは約0.5乃至1ポイズの粘度を示すであろう。これ注ガードナーホールド値のA-1からSまでおよびA-10にそれぞれ相当する。この目的や他の目的のため、本発明のプロセスによつて生成されたポリマー類の多分散度比は約2.5より小、より好ましくは約2.よりも小およびもつとも好ましくは約1.5乃至2である。分布指数は約4.5よりも小、また最良の結果を目指すには好ましくは約3.3よりも小とされる。

本プロセスはリサイクルなしに、少くとも

理論の約75%の収率を達成するのに適している。ここに述べられた本発明の詳細な説明にしたがつて反応の諸パラメータおよびモノマー類を適当に選択すれば、理論の90乃至99%の収率は、2乃至20分間の滞留時間において、90乃至99%の非揮発分をともなつて立派に達成される。

この熱硬化性でソフトモノマーを含有するビニルポリマー類は冷却して一般に液体樹脂類として回収され、一方ハードアルカリ可溶樹脂類のようなハードモノマービニル樹脂類に固体類として回収される。このようなアルカリ可溶ポリマー類はアンモニアまたはその他の塩基による中和によつて容易に樹脂カット類へ転化される。

この高固形分の熱硬化、架橋ポリマー類は広い用途をもつ。それらはホーロー用具コーティング類オーバープリントワニス類、接着剤類および自動車、トラックまたは航空機外面上げ塗料類、コーティング類などへ容易

に調合される。このハードおよびソフト高固形分の付加ポリマー類は、床仕上げ剤、インク分散剤、水基体透明オーバープリントワニス類、含浸剤類、バインダ類、可塑剤類、均展剤類、メルトフロー改良剤類などへ容易に調合される。

本発明のポリマー類の使用によつて、室温で使用できる粘度をもつ実質的に溶剤のいらないコーティング系が得られ、これらの系はホットスプレイ、ロールコーティングなどを含む標準産業コーティングプロセスに適用可能である。本発明のプロセスから製造された生成物は、溶剤類、フィラー類、顔料類、流れ制御剤類の添加によつてコーティング系へ調合される。このようなコーティング類は従来の補助剤類を添加して、カン類、コイル類、纖維類、ビニル、紙、金属備品、ワイヤ、金属部品類、木材パネルなどへ塗布される。

このアルカリ可溶樹脂類は有用な水性塩基類を使用して樹脂カットへ調合でき、適切な

メタル化(metallized)アクリル、メタクリルまたはコポリマー乳濁液、ワックス乳濁液、および可塑剤類、界面活性剤類、有機溶剤類および/または有機塩基類のあわ止め剤類のような補助剤類とともに混合して床磨き組成物を調製した場合、異例の均展性および耐洗浄剤性を示す。ワックス配合物は異例の光沢、着色のない仕上りをもたらし、そして黄変化および洗浄剤の作用にたいする高度の抵抗性を示す。

優れた接着性をもつインク類は接着剤類としての本発明のポリマー類で調合できる。

本発明のプロセスは、重合諸条件と諸流速との適当な均衡によつて狭い分子量分布をもつコポリマー類を製造するためのビニルモノマー類の重合にたいして可変充填型(variable fillage type)攪拌リアクタの使用を含む。この反応槽はビニルポリマー類の製造にたいして、使用可能容積の10%程度の低さから100%までの可変充填操作に適したいずれ

の型の連続攪拌タンクリアクタをも含む。この連続攪拌タンクリアクタは水平式または垂直式のどちらでもよく、また冷却ジャケット、内部冷却コイル類による制御、または気化モノマーの引き抜きにつづくそれらの凝縮、およびこの凝縮モノマーの反応帯への返還による制御を含む何らかの望ましい手段によつてその中の温度を厳密に制御する設備をもたなければならない。この反応帯は、所望ならば、逐次連結された複数個の連続攪拌タンクリアクタ類で構成されることはこの分野に熟達する人々には明らかであろう。单一の大きさリアクタよりむしろ數個の比較的小さいリアクタ類を使用して最終リアクタ帯の能力を供給することが望まれる場合には、このような反応帯は並行に連結された一個より多くの連続攪拌リアクタを含みうることも同様に明らかであろう。

押出機またはバツクミクスリアクタ (back mix reactor) は改変してここで行われるプロ

セスに供することは本発明の範囲内である。

このプロセスの遂行によく適合することが分かつている連続攪拌リアクタの好ましい形体は、その中のはじめ選択された重合温度を維持するために連続仕込みモノマー組成物の温度上界では吸収し切れないいかなる重合熱をも除去するのに充分な冷却コイル類を具えたタンクリアクタである。好ましくは、このような連続攪拌タンクリアクタは、モータのような外部電源によつて駆動される少くとも 1 個および通常はより多くの羽根つき攪拌機類を具えられるべきである。少くとも 1 個のこのような攪拌機はリアクタ中に含有される液体の攪拌を行うために取りつけられ、最低充填、すなわち、その容積の 10 % 程度の低さにおいて操作される。このような連続攪拌タンクリアクタには、所望ならば、正規の保持時間が何かの理由で永びいた場合、どんな“暴走”をも効果的に阻止するのに適した一連の追加内部冷却コイル類およびリアクタ内

容物類の追加冷却および加熱を行う外部ジャケットのような操作および安全上の効果を改良する追加諸特長をもたせることができる。

本連続バルク、重合プロセスの操作では、選択の柔軟性および範囲は、重合反応諸条件の適正な選定によつて、生成されたポリマーの型およびそれらの製造速度において実現できる。操作としては、ポリアルケニル芳香族およびアクリレートモノマー類および前記の重合開始剤を含むモノマー供給組成物がこのリアクタへ仕込まれ、このモノマー供給物の温度は約 180 °C 乃至 270 °C に上げられて重合を誘起する。このリアクタはモノマー類の反応仕込み物を含有する攪拌フィードタンクから仕込まれる。リアクタ内圧力は 2.81 から 28.12 kg/cm<sup>2</sup> (40 から 400 psia) まで、あるいはそれ以上に変動可能である。

所望の事前選択レベルまでへのリアクタの初期充填およびおよそ所望の固形分含有率までへの仕込みモノマーの重合後、ここへ仕

込まれたモノマー組成物の容積はリアクタ中のはじめ選択された液体レベルを維持する容積値に調整される。こうしておいてから、ポリマーおよびモノマーの液体混合物はリアクタから引き抜かれ、この反応帯中の液体混合物のはじめ選択されたレベルを維持する。重合諸条件はリアクタ内で連続的に維持され、選択された分子量および液体混合物中のポリマーの選択された極化度または固形分重量パーセントのポリマーを生成する。この反応帯は約 50 重量 % 程度の低さから 99 重量 % 程度の高さまでのポリマー濃度またはパーセント固形分をもつ液体混合物を生成するように操作できる。リアクタの充填レベルは使用可能な容積の 10 % 程度の低さから 100 % 程度の高さまで変動可能であり、たとえば、レベルコントローラおよびこのリアクタからの転送ラインに取りつけられたバルブまたはポンプのような何らかの所望の手段によつて制御できる。

リアクタ内の温度の制御にはどんな所用の手段も使用できる。これらのリアクタ類に取付けられた内部冷却コイル類を通じて、オイルのような冷却用流動体の循環によつてこの温度が制御されるのが好まれる。比較的冷たいモノマー組成物の侵入は解放された重合熱の大部分を除去するよう働き、また内部冷却コイル類はこの中にある液体混合物の温度を事前選択値に制御するために残りの重合熱を除去するよう働き、こうして重みの転化率および平均分子量および分布のポリマーを生成する。

ポリマー濃度の増加につれて、“暴走”反応からの被害の可能性は実質的に減少する。一般にこの反応帯ではM<sub>w</sub>が約1000乃至3000で比較的狭い分子量分布をもつポリマーの80乃至99重量%の固形分含有率の生成が好まれる。この反応帯における滞留時間は約2乃至60分間に変動できる。

反応後、得られた混合物は分離され、生成

このフレークは吸引によつてフレークピンへ入れられ、ついで袋詰入へ運ばれる。

下記の諸実施例はこの分野に熟達する人において本発明の諸原理と実現とを一層明りよう的に説明するため述べられる。それ自体は本発明を制限するつもりのものではなく、好ましい実施態様を説明するものである。これらの実施例中、ポリマー生成物の分子量は従来のゲル透過クロマトグラフ法で測定された。

#### 実施例1

オイルで冷却または加熱する3.788リットル(1ガロン)の垂直攪拌タンクリアクタを加熱して238℃の反応温度に維持した。こうしてのち、このリアクタにその容積の50%まで、26部のステレン(S)、39部のブチルアクリレート(BA)および35部のヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)(簡便IC 26S/39BA/35HEMAと表現する)およびこのモノマー前にたいするモ

物の回収が行われる。未反応モノマーは好ましくはモノマー供給物へリサイクルされる。分離工程中、溶剤およびその他の副生物類のような揮発成分類は気化され、適当なところへリサイクルされる。また分離中に、この反応混合物は好ましくはこの混合物から揮発成分類を気化する揮発分除去機(devolatizer)にかけられる。この工程では薄膜エバボレータのような従来の装置が容易に利用できる。

一般的に、本プロセス用の装置はこの分野では既知であり、米国特許第3,968,059号および米国特許第3,859,268号におけるように、他のバルク重合法における使用がすでに述べられている。

回収工程中、揮発分除去機からポンプ輸送された樹脂生成物は適切な手段で固形化または適切な溶剤系でカットできる。この樹脂生成物は従来のフレーカー(frieker)の使用によつて固形化できる。生成フレーク類は既知の諸技術にしたがつて包装できる。たとえば、

ル比が0.01:1のジ-tert-ブチルペルオキシドの混合物を充填した。この反応混合物は一定配給速度においてフィードタンクから計量を行つた。この混合物をリアクタ中へ導入すると直ちに重合が開始された。タンクリアクタの内容物を連続的に攪拌した。このリアクタに容積の50%まで充填したのち、出口を開けて反応混合物の連続引き抜きを行つた。同時に新鮮フィードを添加してこのリアクタの50%充填レベルを維持した。この目的のため、フィード速度をリアクタの3.788リットル(1ガロン)につき毎分1.81kg(0.4ポンド)に維持して10分間の滞留時間を達成した。リアクタジャケットを通じてオイルを循環させ、238℃の一定反応温度を維持した。

とくに断らない限り、以降の実施例に使用する重合開始剤はジ-tert-ブチルペルオキシドである。

ついでこの反応混合物を薄膜エバボレータ

へ導入して未反応モノマー類および副生成物  
を充満させ、ポリマー生成物を回収した。  
生成物の収率は理論の 9.0.3 % であつた。

1.5~1.0 の Mn、1.8~5 の多分散度比および  
3.3~8 の分布をもつ架橋可能な元ポリマーを  
生成した。

#### 実施例 2

本発明にしたがつて製造された架橋可能、  
熱硬化性ポリマー類の分子量および分布にお  
よび重合開始剤の効果を立証するため、実  
施例 1 の方法にしたがつてテスト実験を行つ  
た。各実験について、モノマー仕込み、反応  
温度 T (℃)、滞留時間 R (分)、重合開始  
剤含有率 (重合開始剤対モノマーのモル比)  
数平均分子量 Mn、重量平均分子量 Mw、および  
沈降平均分子量 Mz の測定を行つた。多分散  
度 (W/N) および分布指數 (Z/N) は測  
定分子量から算出した。転化率は理論収率の  
% であらわした。テスト結果を下記の第 1 表  
に示す。

この結果は明らかに重合開始剤の使用がこ  
のポリマー類に及ぼす分子量および分布への  
意外な諸効果を立証している。

#### 実施例 3

本発明の熱硬化ポリマー生成物の反応温度  
の効果を立証するため、反応溶剤としてのジ  
エチレンクリコールジメチルエーテルを反応  
フィードおよび反応槽へ組み入れて使用する  
点を除いて実施例 1 の方法にしたがつて実験  
を行い、実施例 2 の方法にしたがつて報告す  
る。テスト結果を下記の第 2 表に示す。

モノマー組成	反応温度 C 滞留時間分			重合開始剤 / 電極 %	Mn	W/N Z/N	転化率 %	組成	反応温度 C	滞留時間分	重合開始剤 / 電極 %	Mn	W/N Z/N	転化率 %		
	40S/25MMA/35HEMA	180	30	ジクリム 25%				HEMA	240	15	なし	4500	13.200	39.200	2.89	
40S/25MMA/35HEMA	190	30	ジクリム 25%	0.04	1790	1.84	31.3	99.0	37S/38 2-EHA/25	15					-	
40S/25MMA/35HEMA	205	30	ジクリム 25%	0.04	1310	1.83	31.3	96.0	37S/38 2-EHA/25	15					-	
40S/25MMA/35HEMA	215	15	ジクリム 10%	0.02	1170	1.80	29.7	91.0	HEMA	240	15	0.004 <sup>1</sup>	2470	5300	11.100	2.15
40S/25MMA/35HEMA	238	15	ジクリム 10%	0.02	1200	1.85	31.3	92.4	HEMA	240	15	0.008 <sup>1</sup>	2260	4400	6.200	1.95
40S/25MMA/35HEMA	248	15	ジクリム 10%	0.02	850	1.62	25.6	86.5	26S/39BA/35	15					-	
37S/38 2-EHA/25HEMA	250	15	セロソルブ アセテート 25%	0.008 <sup>1</sup>	1650	1.64	2.66	--	S はスチレン 2-EHA は 2-エチルヘキシルアクリレート HEMA は ヒドロキシエチルメタクリレート BA は バチルオクタノン	239	10	0.02	1320	2400	4.500	1.82
																ケメンヒドロペルオキシド重合活性剤

モノマー組成	反応温度 C 滞留時間分			重合開始剤 / 電極 %	Mn	W/N Z/N	転化率 %	組成	反応温度 C	滞留時間分	重合開始剤 / 電極 %	Mn	W/N Z/N	転化率 %		
	40S/25MMA/35HEMA	180	30	ジクリム 25%				HEMA	240	15	なし	4500	13.200	39.200	2.89	8.62
40S/25MMA/35HEMA	190	30	ジクリム 25%	0.04	1790	1.84	31.3	99.0	37S/38 2-EHA/25	15					-	
40S/25MMA/35HEMA	205	30	ジクリム 25%	0.02	1170	1.80	29.7	91.0	HEMA	240	15	0.004 <sup>1</sup>	2470	5300	11.100	2.15
40S/25MMA/35HEMA	215	15	ジクリム 10%	0.02	1200	1.85	31.3	92.4	HEMA	240	15	0.008 <sup>1</sup>	2260	4400	6.200	1.95
40S/25MMA/35HEMA	238	15	ジクリム 10%	0.02	850	1.62	25.6	86.5	26S/39BA/35	15					-	
40S/25MMA/35HEMA	248	15	ジクリム 10%	0.02	740	1.55	24.5	82.8	HEMA	239	10	0.02	1320	2400	4.500	1.82
37S/38 2-EHA/25HEMA	250	15	セロソルブ アセテート 25%	0.008 <sup>1</sup>	1650	1.64	2.66	--	S はスチレン 2-EHA は 2-エチルヘキシルアクリレート HEMA は ヒドロキシエチルメタクリレート BA は バチルオクタノン	239	10	0.02	1320	2400	4.500	1.82
																ケメンヒドロペルオキシド重合活性剤

この結果は、好ましい反応温度範囲では本発明の範囲内における重合開始剤および／または溶剤の適正量の選択によつて、低分子量および狭い分子量分布をもつ好ましい高固形分ポリマーが生成できることを示す。

#### 実施例 4

本発明のプロセスにおける溶剤レベルの効果およびここで生成された熱硬化性の生成物類を説明するため、実施例 3 の方法にしたがつて実験を行つた。結果を下記の第 3 表に示す。

第 3 表										
モノマー組成	反応温度 ℃	重合開始剤 (重量%)	滞留時間 (分)	溶剤 W/N Z/N	モノマー 含有率	反応温度 ℃	滞留時間 (分)	溶剤 (重量%)	重合開始剤 W/N Z/N	
48S/20AMS/32AA	227	0.0	20	カルピトル/ 1.0	4.02	37S/38 2-EHA/25HEMA	240	15	0	
48S/20AMS/32AA	227	0.005	20	カルピトル/ 1.0	1.89	3.45	- 向上 -	250	15	
48S/20AMS/32AA	227	0.01	20	カルピトル/ 1.0	1.83	3.47	- 向上 -	240	15	
31S/37AMS/32AA	237	0.027 <sup>1</sup>	20	セロソルブ アセテート/10	2.330	1.60	2.43	- 向上 -	250	15
31S/37AMS/32AA	227	0.04 <sup>1</sup>	20	- 0 -	2280	1.59	2.40			
31S/37AMS/32AA	226	0.06	16	- 0 -	1230	1.48	2.16			

<sup>1</sup> クメンヒドロペルオキシド重合開始剤

このテスト結果は、分子量低減化における溶剤添加の効果およびポリマー生成物類へ狭い分子量分布を与える効果を立証している。

#### 実施例 5

本発明のアルカリ可溶ポリマー類にたいする重合開始剤レベルの効果を立証するため、実施例 1 の方法にしたがつて実験を行い、また実施例 2 の方法にしたがつてリアクタファード中に溶剤を使用した。このテスト結果を下記の第 4 表に示す。

第 4 表										
モノマー組成	反応温度 ℃	重合開始剤 (重量%)	滞留時間 (分)	溶剤 W/N Z/N	モノマー 含有率	反応温度 ℃	滞留時間 (分)	溶剤 W/N Z/N	モノマー 含有率	
48S/20AMS/32AA	227	0.0	20	カルピトル/ 1.0	4.02	37S/38 2-EHA/25HEMA	240	15	0	
48S/20AMS/32AA	227	0.005	20	カルピトル/ 1.0	1.89	3.45	- 向上 -	250	15	
48S/20AMS/32AA	227	0.01	20	カルピトル/ 1.0	1.83	3.47	- 向上 -	240	15	
31S/37AMS/32AA	237	0.027 <sup>1</sup>	20	セロソルブ アセテート/10	2.330	1.60	2.43	- 向上 -	250	15
31S/37AMS/32AA	227	0.04 <sup>1</sup>	20	- 0 -	2280	1.59	2.40			
31S/37AMS/32AA	226	0.06	16	- 0 -	1230	1.48	2.16			

\* AMS はアルファ-メチルスチレン

\*\* AA はアクリル酸

<sup>1</sup> クメンヒドロペルオキシド

この結果は、狭い分子量分布をもつアルカリ可溶樹脂のような低分子量ポリマーの製造には重合開始剤レベルが重要な因子であることを示している。

#### 実施例 6

本プロセスにおける滞留時間の効果およびここで生成されたアルカリ可溶樹脂生成物類を説明するため、実施例 5 の方法にしたがつて実験を行つた。使用溶剤は 10 重量% のジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム) であり、重合開始剤にはモノマー類にたいするモル比が 0.015 : 1 における tert-ブチルペルオキシドを使用した。ガードナー粘度はカルビトール (Carbitol) でカットした 40% 非揮発分について報告した。着色は 40% 非揮発分カットのサンプルについて測定を行い、ガードナー着色度で表わした。ガードナー着色度スケールの範囲は 1 乃至 18 であり、1 は透明な無着色材料を表わす。テスト結果を下記の第 5 表に示す。

この結果は明らかに、約 2 分間より短い滞留時間ではモノマーのポリマーへの転化率は不完全であり、分子量および分布は高く、粘度も高いことを示している。約 30 分間より長い滞留時間では、分子量または分布の追加向上は少いのに、不純物レベルは上昇する。

#### 実施例 7

本プロセスで生成されたアルカリ可溶樹脂類にたいする反応温度の効果を説明するため、実施例 5 にしたがつて実験を行つた。結果を下記の第 6 表に示す。

第 5 表

モノマー組成	反応温度 ℃	滞留時間 (分)	Mn	W/N	Z/N	転化率 (%)	ガードナーパー 粘度	ガードナーパー 着色
31S/37AMS/32AA	249	1	3020	2.05	3.38	68.0	X	1
-同上-	247	2	2350	1.70	2.55	81.6	T	1
-同上-	249	3	2110	1.66	2.51	83.9	Q	1
-同上-	252	5	1990	1.63	2.42	86.7	0	1
-同上-	252	10	1790	1.57	2.32	88.9	0	1
-同上-	252	15	1680	1.57	2.34	88.6	J	1
-同上-	251	30	1350	1.52	2.21	87.9	H	2
-同上-	250	60	1250	1.49	2.15	87.3	F	4

第 6 表

モノマー組成	反応温度 ℃	滞留時間 (分)	重合開始剤 (重量%)	溶剤 (重量%)	Mn	W/N	Z/N	転化率 (%)	ガードナーパー 粘度	ガードナーパー 着色
31S/37AMS/32AA	193	15	0.005	ベンジルアルコール 7260	223 3.68	84	—	—	—	—
31S/37AMS/32AA	199	34	0.015	ベンジルアルコール 2440	1.76 2.79	100.0	1	—	—	—
31S/37AMS/32AA	211	15	0.005	ベンジルアルコール 5720	1.99 3.20	87.1	—	—	—	—
31S/37AMS/32AA	213	15	0.015	ベンジルアルコール 2290	1.66 2.49	100.0	1	—	—	—
48S/20AMS/32AA	227	20	0.01	カルビトール	2020 1.83	3.47	—	—	—	—
48S/20AMS/32AA	249	20	0.01	カルビトール	1470 1.56	2.41	—	—	—	—
31S/37AMS/32AA	270	29	0.015	ベンジルアルコール 860	1.35 1.83	93.0	6	—	—	—

1 40% カルビトールカット

この結果は、反応温度の上昇について分子量および分布が減少することを示す。温度が270℃に達すると、発色剤の存在が重要な因子となる。約215℃より下の温度では、狭い分子量分布をもつ低分子量ポリマー類の製造には、適切な滞留時間、溶剤量および重合開始剤量の選択の必要がとくに重要となることを示している。

#### 実施例 8

室温では液体である本発明の高剛性分で、よりソフトなポリマー類にたいする重合開始剤および反応温度の効果を立証するため、実施例1の方法にしたがつてテストを行つた。比較のため、若干の実験は重合開始剤および溶剤なしで行い、一方他の実験は重合開始剤および／または溶剤を使用して行つた。結果を下記の第7表に示す。

第7表

モノマー組成	反応温度 ℃	滞留時間 (分子 量制御剤) S/AWS/2-EHA	重合物(重 量%)	溶剤		W/N 2/7	粘度 ガードナー <sup>1</sup>	転化率			
				Mn	W/N 2/7						
298	30	0.0	0.0	920	1.24	157	B	1.3	73.4		
270	15	0.0	0.0	1,350	1.57	226	L	2	73.8		
15 35 50 S/AWS/2-EHA	212	15	0.0	6,500	1.82	277	Z-7	+1	59.7		
167	15	0.0	0.0	13,750	2.07	320	-	-	12.7		
-向 <sup>上</sup> -		266	17	0.0	ペンジル	1,320	1.53	230	M	1.1	61.6
-向 <sup>上</sup> -		212	14	0.0	アルコール	4,870	1.79	267	Z-6	6	46.2
-向 <sup>上</sup> -		185	14	0.0	2.5%	7,410	1.96	302	-	-	21.2
-向 <sup>上</sup> -		160	14	0.0	10,230	2.18	3.51	-	-	-	8.9
-向 <sup>上</sup> -		267	17	0.0005	ペンジル	1,300	1.49	212	J	8	62.4
-向 <sup>上</sup> -		211	17	0.0005	アルコール	4,690	1.77	266	Z-5	6	48.1
-向 <sup>上</sup> -		184	17	0.0005	2.5%	6,830	1.99	305	Z-9	3	27.3
-向 <sup>上</sup> -		160	17	0.0005	10,020	1.89	2.94	-	-	-	14.5
-向 <sup>上</sup> -		296	30	0.015	0.0	830	1.23	1.52	B	7	72.8
-向 <sup>上</sup> -		271	15	0.015	0.0	1,160	1.34	1.78	E	1	76.6
-向 <sup>上</sup> -		211	15	0.015	0.0	3,140	2.04	3.89	Z-3	+1	88.0
-向 <sup>上</sup> -		172	15	0.015	0.0	7,300	2.52	6.88	Z-8	+1	79.3
-向 <sup>上</sup> -		212	14	0.015	ペンジル	2,550	1.73	2.71	Z-2	-1	82.1
-向 <sup>上</sup> -		182	13	0.015	アルコール	4,370	1.78	3.16	Z-8	1	80.3
-向 <sup>上</sup> -		158	29	0.015	1.5%	2,370	1.77	3.00	Z-10	6	83.5
-向 <sup>上</sup> -		270	15	0.04	0.0	1,090	1.31	1.72	E	4	78.1
-向 <sup>上</sup> -		212	15	0.04	0.0	2,250	2.13	4.89	Z	-1	90.5
-向 <sup>上</sup> -		189	15	0.04	0.0	3,510	4.59	28.18	Z-7	-1	86.1
-向 <sup>上</sup> -		160	26	0.04	2.5	2,740	1.90	3.28	-	-	85.7
-向 <sup>上</sup> -		270	15	0.06	0.0	1,000	5.99	1.69	D	3	80.4
-向 <sup>上</sup> -		212	15	0.06	0.0	1,990	2.11	4.87	Z-2	-1	88.7
-向 <sup>上</sup> -		188	15	0.06	0.0	3,040	5.99	43.39	Z-6	-1	85.7

<sup>1</sup> パードナー粘度および着色はキシレン中 80℃における測定値について測定した。

得られた結果は、重合開始剤のレベルを著しく下げた場合、とくに低い反応温度ではモノマー類のポリマーへの転化が不完全であることを示す。約215℃より低い反応温度における溶剤の有利な諸効果、とくに分子量および分子量分布の強化に関する効果が示されている。本発明のプロセスは、反応の諸パラメータが適当に予じめ選択されれば、215℃程度を低いたま180℃程度と低い反応温度でも狭い分子量分布をもつ品質のよい、低分子量の、高固形分ポリマー類を高収率で製造できることは明白である。

*tert*-ブチルペルベンゾエートおよびクメンヒドロペルオキシドのような他の重合開始剤類をジ-*tert*-ブチルペルオキシド重合開始剤に代えた場合にも同様の結果を得た。

#### 実施例9

249℃の反応温度、10分間の滞留時間および0.01:1のジ-*tert*-ブチルペルオキシド重合開始剤対モノマー類の比を使用して、

間接成を行つた。このコーティングはきわめて光沢がよく、鉛筆でいえばIIの硬さをもつておあり、メチルエチルケトンで200回こすつても影響がなかつた。からしと16時間接触させたのち、このコーティングは中程度の汚染を示しただけであつた。

これまで、既知の合成プロセスによる従来アクリルポリマー類から製造したブチルアクリレート含有架橋器具コーティング類のような高級アクリレートコーティング類は汚染剤の攻撃を受け易かつた。低級( $C_1 - C_3$ )アクリレート類は傷を受け易いことが知られている。従来のポリエステル熱硬化器具コーティング類は漆布時にオレンジむけ(orange peel)を示し、また滑らかで光沢のある仕上りを与えない。本プロセスは硬く、滑らかで、光沢のある、耐汚染および抗損傷器具コーティング類へ調合できる樹脂類を提供する。

#### 実施例10

0.02:1のジ-*tert*-ブチルペルオキシ

実施例1の方法にしたがつて26S/39B A/35HEMAの三元ポリマーを製造した。このポリマーは1270のMn、1.75の(W/N)、2.98の(Z/N)および89.3%の転化率をともなり97.5%の非揮発分類の分析値をもつていた。このポリマーをセロソルブアセテート(ユニオンカーバイド)で7.5%固形分にまで稀釈した。この溶液の133部に、TiO<sub>2</sub>の9.29部、セロソルブアセテートの12.5部、ブチルアルコールの25部、サイメル303(アメリカンシアナミド)の40部、ペイントアディティブ#14(Paint Additive #14)[ダウコーニング(Dow Corning)]の1.4部およびパラ-トルエンスルホン酸触媒、サイキヤット4040(Cycat 4040)(アメリカンシアナミド社)の1.4部を配合した。得られた調合物の粘度は176cpsであり、76.3%固形分類における限りの適用粘度内であつた。この調合物を鉄鋼パネルの上に塗布し、135℃で20分

ド重合開始剤対モノマー類のモル比、260℃の反応温度および10分間の滞留時間を使用し、実施例1にしたがつて26部のスチレン、39部のブチルアクリレートおよび35部のヒドロキシエチルメタクリレートの反応によつて製造したポリマーを使用して熱硬化透明オーバープリントワニスを製造した。このポリマーは1000のMn、1.62の(W/N)、2.71の(Z/N)、9.5%の非揮発分含有率を有し、90.5%の転化率であつた。つぎの調合にしたがつてこのポリマーからワニスを作つた。53.7部のポリマー(9.5%固形分における)に44部のビートル65(Beetle 65)[尿素-ホルムアルデヒド架橋樹脂(アメリカンシアナミド社)]、28.6部のインプロピルアルコール、および4部のサイキヤット296-9(Cycat 296-9)触媒(アメリカンシアナミド社)を配合した。この(7.5%固形分)コーティングは21.1℃(70°F)で140cpsの粘度であつた。こ

のコーティングを焼付けペーパーボード (printed paper board) 基材に塗布し、125°Cで20秒間焼付けをした。このコーティングは良好な光沢、良好なひつかき抵抗および約45°のすべり角 (ship angle) を有していた。このコーティングは基材が曲げによつてこわされたときだけこわれた。メチルエチルケトンによる2分間のスポットテストではこのコーティングに影響はなかつた。

#### 実施例 1 1

下記の組成にしたがつて実施例6のポリマー（これは250の融点を有しており、60分間の滞留時間を使用して製造した）を使用して耐洗浄剤性の亜鉛架橋床仕上げコーティングを作つた。

#### 組 成 部

1) ブチルアクリレート 28 % / メチルメタクリレート 52 % / スチレン 12 % / メタクル酸 8 % (15% 固形分類) および $(\text{NH}_3)_2$ ( $\text{HCO}_3$ ) <sub>2</sub> として固形分類に添加
---

#### 実施例 1 2

つきのようにして水基体インク分散剤を製造した。つきの調合にしたがつて、実施例6にしたがつて製造した樹脂 (31S / 37AMS / 32AA) (滞留時間は15分間) から水溶化アンモニウム樹脂カットを作つた。

A) 31S / 37AMS / 32AA 樹脂	34.00 部
水溶化アンモニウム (28%)	7.30 "
プロピレンクリコール	1.46 "
イソプロパノール	5.65 "
脱イオン水	51.59 "
	100.00 部

上記調合物を全樹脂が溶液中へカットされるまでよく攪拌しながら80°Cに加熱した。収得した溶液のpHは7.5であり、またこの調合物の粘度は2700cpsであつた。このpHを8.1に調整して34%固形分における粘度を330cpsに下げた。

つきの調合にしたがつて  $\text{TiO}_2$  顔料を樹脂カット(A)中へ分散させた。

された2%の亜鉛を含有する乳濁液ポリマー	75
2) 実施例6の樹脂 (31S / 37AMS / 32AA) のアンモニア水カット (15% 固形分類)	10
3) 未酸化低密度ポリエチレン乳濁液 [コステンオイルアンドケミカル社 (Cosden Oil and Chemical Co.) から供給されたもの] のワツクス乳濁液	15
4) ジエチレンクリコールモノメチルエーテル	4
5) トリス-(ブキシエチル) 焼酸塩	1
6) 界面活性剤 (1%)	0.6
7) あわ止め剤	0.0125

成分1、2および3を混合し、15分間攪拌した。ついで成分4、5、6および7を添加し、この混合物のpHを水溶化アンモニウムで9.0に調整した。

床へ適用してみたところ、この組成物は良好な均染性、光沢および再コート性 (recoatability) を示した。

B) Aからの樹脂カット	15.0 部
$\text{TiO}_2$	25.0 "
エタノール	5.0 "
脱イオン水	5.0 "

この顔料を剪断力下で、67%固形分における均一ペヒクル中へ分散させた。この(B)からの顔料分散体をつきの調合にしたがつて、高分子量 (200,000 Mw) 乳濁ポリマーであり49%固形分類レベルをもつジョンクリル74F (Joncryl 74F) [ジョンソンワックス (Johnson Wax)] でうすめた。

C) 顔料摩碎ペヒクル (B)	60 部
ジョンクリル74F	35 "
脱イオン水	5 "

得られたインクペヒクルは #2ザーンカップ (Zahn cup) で19.9秒の粘度をもつ57.4%固形分であつた。三日後の粘度は20.3秒であつた。このペヒクルを封入光沢カードの上に塗布し室温で一夜乾燥させた。60°の光沢は59であつた。このインクペヒクルは良

好な自己感度 (self-sensitivity) を示した。

#### 実施例 1 3

つぎのようにして水基体透明オーバープリントワニスを製造した。

つぎの調合にしたがい、実施例 6 (滞留時間は 15 分間) にしたがつて製造した樹脂から水液化アンモニウム樹脂カットを作つた。

A) 37S / 37AMS / 32AA 樹脂	34.00 部
水液化アンモニウム (28%)	7.30 "
プロピレンクリコール	1.46 "
イソプロパノール	5.65 "
脱イオン水	51.59 "
	100.00 部

上記の調合物を、全樹脂が溶解されるまでよく攪拌しながら 80°C に加熱した。收得物の粘度は pH 8.1 および 34% 固形分類において 330 cps であつた。

つぎの調合にしたがう(A)からの樹脂、高分子量 (200,000 Mw) 乳濁ポリマー [ジヨンシンツクスからのジヨンクリル 77 (Joncryl

77)] およびスリップ助成ワックス乳濁液 [ジヨンシンツクスからのジヨンツクス 26 (Jonwax 26)] の混成物を使用して透明なオーバープリントワニスを作つた。

B) 樹脂カット (A) (34% 固形分類)	25.0 部
ジヨンクリル 77 (43% 固形分類)	59.0 "
ジヨンツクス 26 (25% 固形分類)	10.0 "
酸化亜鉛	5.9 "
あわ止め剤	0.2 "
	100.1 部

(B)における各成分の混成物は 245 cps の粘度をともなう 9.3 の pH をもつていた。\*

18 RDS の棒を使用してこの調合物を印刷カード上に塗布し、室温で乾燥させた。得られたコーティングは優れた光沢と透明度をもつていた。カードへの接着も優良であり、良好なたわみ性を示した。この耐ひつかきコーティングは大抵の印刷基材用に有用である。

若干の好ましい実施態様を参照しながら本発明を詳細に説明してきたが、多様な変更が

本発明の精神と範囲の中で可能であることが理解されよう。この発明は特許請求の範囲に述べたもの以外には制限されない。